

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/102588 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 1/06, H01M 4/86, C01B 31/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006535

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 14 日 (14.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-139431 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP  
特願2003-160342 2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003) JP  
10/667,974 2003 年 9 月 23 日 (23.09.2003) US  
特願 2003-400158  
2003 年 11 月 28 日 (28.11.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
エクオス・リサーチ (KABUSHIKIKAISHA EQUOS

RESEARCH) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神  
田 2 丁目 1 9 番 1 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 規史  
(HASEGAWA, Norifumi) [JP/JP]; 〒0040882 北海道札  
幌市清田区平岡公園東 5-8-2 2 Hokkaido (JP).

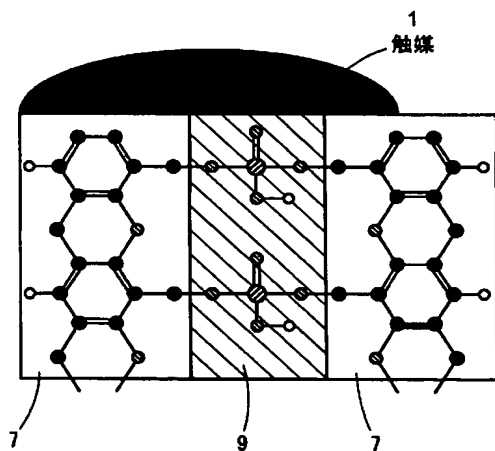
(74) 代理人: 小西富雅, 外 (KONISHI, Tomimasa et al.); 〒  
4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 2-17-1 2 丸  
の内エステートビル 7 F Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: MIXED CONDUCTOR

(54) 発明の名称: 混合伝導体



| 構成元素     |
|----------|
| ● 炭素 (C) |
| ○ 酸素 (O) |
| ⊗ リン (P) |

- 1...CATALYST  
2...CONSTITUTING ELEMENT  
3...CARBON (C)  
4...OXYGEN (O)  
5...PHOSPHORUS (P)

(57) Abstract: A mixed conductor which comprises an electron  
conductor comprising a carbon-based inorganic material having  
 $\pi$  bonds in the main chain thereof and thus exhibiting the  
conductivity for electrons and, fixed thereto through a covalent  
bonding, intercalation and/or inclusion, a proton conductor  
comprising an inorganic material exhibiting the conductivity  
for electrons. The conductor is an inorganic mixed conductor  
which functions at a low temperature.

(57) 要約: 低温で機能する無機系の混合伝導体を提供  
する。この発明の混合伝導体は、主鎖に  $\pi$  結合を有す  
ることにより電子伝導性を備えた炭素系無機材料からな  
る電子伝導体と、プロトン伝導性を有する無機材料から  
なるプロトン伝導体とを有し、これらが共有結合、イン  
ターカレーション及び/又は包接により固定化されてい  
る。



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 混合伝導体

### 技術分野

- [0001] この発明は電子伝導性とプロトン伝導性とを併せ持った混合伝導体に関する。この混合伝導体は例えば、燃料電池の電極の反応層、ガス拡散触媒、または電気化学センサの電極などに利用することができる。

### 背景技術

- [0002] 燃料電池の反応層は電解質膜と拡散層との間に形成され、電気化学反応を促進するための触媒が担持されている。前記反応層と前記触媒層とが結合して燃料電池の電極を構成する。例えば空気極側の反応層においては、電解質膜を通過してきたプロトンと空気極に伝達される電子とが触媒にまで伝導され、当該触媒上に拡散してきた酸素とプロトンとを結合させる。即ち、酸素とプロトンと電子の伝達ロスを改善するために、当該反応層はプロトン伝導性と電子伝導性とを併せ持つ必要がある。そのため、表面に触媒を担持したカーボン粒子(電子伝導性)とイオン伝導性を有するナフイオン(商標名;デュポン社、以下同じ)等の有機高分子材料とを混合して使用していた。
- [0003] しかしながら、イオン伝導性を有する物質と電子伝導性を有する物質を併用する場合には、両者を完全に均一に混合することが困難であるので、全触媒粒子へプロトンと電子を均等に伝達することが出来ない。

そこで、一つの材料においてイオン伝導性と電子伝導性を併せ持った混合伝導体が提案されている。

例えば、JP2001-202971A、JP2001-110428A、JP2003-68321A、JP2002-536787Aに有機系の混合伝導体が開示されている。

また、JP1998-255832A、JP1999-335165A、JP2000-251533A、JP2000-18811Aには、電子と酸素イオンを伝達する無機系の混合伝導体が開示されている。

### 発明の開示

[0004] 上記有機系の混合伝導体においては、有機材料であるがゆえに耐久性や耐熱性の点で実用化までに解決すべき課題が多い。

他方、電子と酸素イオンを伝達する無機系の混合伝導体においてその稼動温度が高温であるので(800℃程度)、例えば車両や携帯に適した小型の燃料電池には不適な場合が想定される。

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、新規な無機系の混合伝導体を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、実質的に、無機材料の電子伝導体に無機材料のプロトン伝導体から構成された化合物である、ことを特徴とする混合伝導体、である。

かかる混合伝導体は、化合物であるため物質全体として電子伝導とプロトン伝導を行なうことが可能であるとともに電子伝導体とプロトン伝導体とが強固に結合されて、水に溶けることがない。

電子伝導体は有機材料を炭素化してなるものとするのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1はこの発明の混合伝導体の構造を示す模式図である。

[図2]図2もこの発明の混合伝導体の構造を示す模式図である。

[図3]図3は前駆体の構造を示す模式図である。

[図4]図4は実施例の混合伝導体の構造を示す模式図である。

[図5]図5は実施例の混合伝導体のプロトン伝導機能を確認するためのホルダの模式図である。

[図6]図6は図5のホルダの電流電圧特性を示すチャートである。

[図7]図7は実施例の混合伝導体の純粋中におけるリン残存率の時間変化を示すチャートである。

[図8]図8は他の実施例で用いる還流装置の構造を示す。

[図9]図9は他の実施例で用いるオートクレーブの構造を示す。

[図10]図10は各実施例の混合伝導体におけるリン量とプロトン伝導率との関係を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0007] ここに、無機材料からなる電子伝導体としては、図1及び図2に示すように、主鎖に炭素の二重結合、三重結合及び両者を有し、当該主鎖が電子伝導機能に寄与するタイプのほか、側鎖を介して電子を伝導させるタイプであってもよい。

さらにこのような電子伝導体は $\pi$ 結合を有する有機化合物を炭化して無機材料にして使用すると好適である。 $\pi$ 結合を有する有機化合物は脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはこれらの誘導体であり、これらのうち少なくとも1種が用いられる。これらの有機化合物の代表的なものとして、ポリアセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルを用いることができる。

また、電子伝導体は無機材料としてグラファイトやカーボンナノチューブ等の炭素質材料や金、パラジウム、白金、マグネシウム、リチウム、チタニウム等の金属やその合金を含む金属材料でも可能である。

無機材料からなるプロトン伝導体としては、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸を用いることができ、特にリン元素を含む化合物、リン酸、リン酸エステル、硫酸、硫酸エステル、スルホン酸、水素化酸化タングステン、水素化酸化レニウム、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化ジルコニア、タングストリン酸、タングスト珪酸、酸化ケイ素のうち少なくとも一つを用いることができる。

[0008] この発明では、これら無機系の電子伝導体とプロトン伝導体とにより化合物が構成されている。これにより、無機伝導体とプロトン伝導体とが強固に結合される。もって、この発明の混合伝導体が水に浸漬された場合においてもプロトン伝導体の脱離が殆ど生じなくなるとともに物質全体として電子伝導とプロトン伝導を行なうことが可能になる。

当該実質的な化合物を構成する態様として、即ち電子伝導体とプロトン伝導体との固定の態様として共有結合、インターカレーション及び包接が考えられるが、製造過程の条件によりこれらの各態様が混在する可能性もある。

また、電子伝導体及びプロトン伝導体の材料の種類に応じて、固定化の状態が共有結合、包接、インターカレーションをとるのか否かが変化する。例えば、電子伝導

体に有機材料を炭化して無機材料とした場合には共有結合が主になると考えられる。他の例として電子伝導体に金属材料を選んだ場合、プロトン伝導体材料として無機材料、特に酸化物を選択すれば共有結合若しくは包接で固定化が可能となる。

電子伝導体とプロトン伝導体とが共有結合により固定された状態が図1及び図2に例示されている。共有結合された電子伝導体1、3とプロトン伝導体2とはその距離が非常に近接するので、図示のとおり、ナノオーダの触媒粒子(例えば白金等)に対してともに接触することができる。従って、触媒反応に必要な電子とプロトンを過不足なく供給することが可能となる。

[0009] このような混合伝導体は次のようにして形成される。

まず、 $\pi$ 結合を備えた有機化合物とプロトン伝導性材料とを重合させた高分子前駆体を形成する。この高分子前駆体において、有機化合物の骨格をなす炭素はそれ同士が重合して $\pi$ 結合を有する電子伝導性の主鎖を形成するとともに、プロトン伝導体との間にも共有結合を形成し、このプロトン伝導体が電子伝導体の炭素主鎖を架橋する構成となると考えられる。十分な量のプロトン伝導体を配合することにより、炭素主鎖に共有結合したプロトン伝導体同士の距離が小さくなり、その間においてプロトン伝導性が生じることとなる。

[0010] また、 $\pi$ 結合を備えた有機化合物の重合体中にプロトン伝導体を分散させた前駆体を準備してもよい。

有機化合物とプロトン伝導体との重合度が小さい場合、結果として、有機化合物の重合体中にプロトン伝導体が分散された前駆体となる。また、当該重合度が不十分な場合、電子伝導体を構成する有機化合物に共有結合したプロトン伝導体とこれから分離して実施的に分散状態にあるプロトン伝導体が並存する前駆体となる。

[0011] このような前駆体を不活性雰囲気下で焼成する。これにより、有機化合物が炭化して無機物となって、電子伝導性が確保される。

そして、当該電子伝導性の炭素骨格にプロトン伝導体が安定して固定化されている。これにより、プロトン伝導性が確保される。プロトン伝導性は、プロトン伝導体付与材が近接することにより得られると考えられる。図1及び図2に示すように、プロトン伝導体が炭素骨格を架橋する場合は、プロトン伝導体の位置が固定されるので当該プ

トン伝導体同士の相互作用によりプロトン伝導性が確保される。

プロトン伝導体が炭素骨格より脱離した場合、および前駆体の状態から炭素骨格に結合していない場合は、炭素主鎖の間にインターカレートされるか若しくは炭素主鎖が形成する網目構造の中に包接されると考えられる。これらの場合においても、プロトン伝導体同士が近接していれば、プロトン伝導性を得られると考えられる。

このようにプロトン伝導体が化合物として構成されるとともに、炭素骨格間に結合、インターカレーション若しくは包接されているので、プロトン伝導体が浮遊することがないので、水が存在する場所で混合伝導体を使用したとしても、水によってプロトン伝導体が流れ出てしまうことがない。また物質全体として電子伝導とプロトン伝導を行うことが可能となる。即ち、水によってプロトン伝導度が低下する割合は非常に低い。

[0012] また、前駆体を焼成する前にこれを加温若しくは加圧加温することが好ましい。

前駆体を加温若しくは加圧加温することにより、焼成後のリン含有量が増大する。前駆体を加温若しくは加圧加温する方法は特に限定されるものではなく、一般的な手法を用いることができる。

還流法を用いるのは、沸騰状態で加温する場合、発生する蒸気を冷却液化して反応容器に戻すため、反応容器に冷却器を設置するのが望ましいからである。この還流法によれば、前駆体の雰囲気は何ら加圧することなくその温度を上げることができる。加温の温度及び時間は前駆体の特性に応じて適宜選択される。

前駆体を加圧加温する方法も特に限定されるものではないが、オートクレーブを用いることが作業性等の見地から好ましい。前駆体の雰囲気圧力及び温度は前駆体の特性に応じて適宜選択される。

[0013] ここに、 $\pi$ 結合を備えた有機化合物として不飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を挙げることができる。より具体的には、ポリアセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、及びジヒドロキシビフェニルのうち少なくとも1つを選択することができる。

また、プロトン伝導性材料としてリン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸を用いることができる。リン元素を含む化合物として

はリン酸が挙げられ、イオウ元素を含む化合物としては主に硫酸、スルホン酸が挙げられる。さらにはこれらの化合物の誘導体を出発原料として無機のプロトン伝導性材料を作成することも可能である。特に、リン元素を含む化合物、リン酸、リン酸エステル、硫酸、硫酸エステル、スルホン酸、水素化酸化タングステン、水素化酸化レニウム、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化ジルコニア、タングストリン酸、タングスト珪酸、酸化ケイ素のうち少なくとも一つを用いることができる。

[0014] 前駆体の有機化合物を無機化するためには、前駆体を不活性雰囲気下において焼成することが好ましい。

不活性雰囲気は、前駆体をアルゴンガス、窒素ガスやヘリウムガス流通下におくこと、若しくは真空化におくことにより達成できる。

かかる不活性雰囲気下で前駆体を加熱すると有機成分が炭化して無機物となる。有機成分の主鎖が $\pi$ 結合を有するものであるとき、高い電子伝導性が得られる。

加熱温度及び加熱時間は前駆体の特性に応じて適宜選択される。

[0015] 当該加熱と同時に若しくは加熱後に、熱以外の高エネルギーを付加することもできる。高エネルギーとしてプラズマ照射、マイクロ波照射、超音波照射等を挙げることができる。

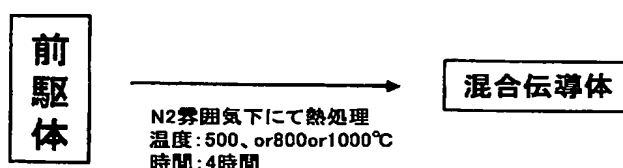
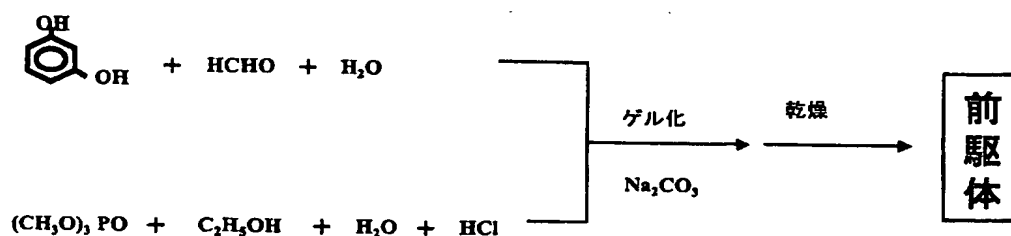
[0016] 以上説明したように、この発明の混合伝導体は無機材料系において電子伝導機能とプロトン伝導機能を併せ持つ。また、室温程度の低温度域においても混合伝導体として機能する。また、水存在下でも安定して電子伝導とプロトン伝導が機能する。

[0017] 以下、この発明の混合伝導体の上記効果を実施例により確認する。

まず、混合伝導体の製造方法を下記化学式1及び図3、図4を参照しながら説明する。

[化1]





[0018] レソルシノール(10g)とホルムアルデヒド(13ml)を水(40ml)に溶かし、当該溶液にリン酸トリメチルを加水分解した溶液を加える。かかる溶液を $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を触媒として脱水縮合させゲル化する。このゲルを120℃の条件で乾燥することにより、前駆体を得る(図3参照)。

この前駆体を窒素雰囲気下で熱処理し(500℃～1000℃)、実施例1～3の混合伝導体を得る。この混合伝導体は、図4に示すように、グラファイト類似骨格を有する電子伝導体相7、7とリン酸基のプロトン伝導体相9が交互に並ぶ構成となる。

[0019] 得られた上記の混合伝導体は一旦粉碎され、その後、プレスで加工成形して板状とし、これを集電板で挟み込んで直流電流を印加し、そのときの電圧から各実施例の比抵抗を得た。測定温度は室温である。

|                                 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3  |
|---------------------------------|------|------|-------|
| 熱処理温度                           | 500℃ | 800℃ | 1000℃ |
| 比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 138  | 0.35 | 0.13  |

上記において、加熱温度が500℃の場合に比抵抗が大きいのは、有機物の炭素化が不十分であったためと考えられる。

加熱温度や加熱時間は、有機化合物の骨格等に応じて適宜選択可能なパラメー

タである。

なお、比抵抗は次のようにして求めた。

$$1/\text{比抵抗} = \text{伝導度} = 1/(\text{抵抗} \times (\text{試料の幾何表面積}/\text{厚さ}))$$

ここに、抵抗＝印加電圧／応答電流である。

後述のプロトン伝導度及び電子伝導度も同様にして算出される。プロトン伝導度を算出する場合にはナフィオン膜のようなプロトンは通すが電子は通さない材料で試料を挟み、電子伝導度を算出する場合には銅のようなプロトンを通さずに電子を通す材料で試料を挟むこととなる。

[0020] 次に、プロトン伝導性の試験について図5及び図6を用いて説明する。

図5に示すように、実施例1～3の試料11の両サイドに触媒層15、カーボクロスからなる拡散層17をとりつけた。ナフィオン膜13はプロトンは透過するが電子はブロックするものである。

図5のホルダーを容器中に入れて、当該容器へ60℃、湿度100%の窒素ガス若しくは水素ガスを導入する。そのときの電圧電流特性を図6に示す。

[0021] 図6から、窒素ガス導入中においては拡散層17、17間に電圧を印加しても電流が流れず、その一方、水素ガスを導入すると電流が流れるのを確認できた。これにより、試料11にプロトン伝導性のあることが確認できる。

また試料中のプロトン伝導度は下記のように算出された。

|         | 実施例1                 | 実施例2                 | 実施例3                 |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 熱処理温度   | 500℃                 | 800℃                 | 1000℃                |
| プロトン伝導度 | $2.6 \times 10^{-3}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ | $7.3 \times 10^{-4}$ |
|         | (S/cm)               |                      |                      |

さらに比較例として既述の実施例の作成法にてリン酸トリメチルを添加せずに、同様に熱処理した試料のプロトン伝導度の算出方法は既述の通りである。

|         | 比較例1                    | 比較例2                    | 比較例3                    |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 熱処理温度   | 500℃                    | 800℃                    | 1000℃                   |
| プロトン伝導度 | $1.0 \times 10^{-6}$ 以下 | $1.0 \times 10^{-6}$ 以下 | $1.0 \times 10^{-6}$ 以下 |
|         | (S/cm)                  |                         |                         |

リン酸トリメチルを添加した場合と添加していない場合の試料を比較することで、リンによるプロトン伝導度の出現が証明された。

[0022] 各実施例の試料(0.1g)を室温の純水中100cc中に浸漬し、浸漬時間とリンの残存率の関係を図7に示す。

図7において、リンの残存率はEDX分析装置(HORIBA)を用いて測定した。

図7の結果から、実施例1の試料では約60%、実施例2の試料では約80%、実施例3の試料では約90%のリン(即ちプロトン伝導体)が残存していることが確認できる。

これにより、実施例の混合伝導体においては、湿潤環境においても長期間にわたりプロトン伝導作用が維持されることがわかる。

尚、上記の混合伝導体は燃料電池に用いることができ、特に燃料電池を構成する反応層(触媒層)に用いると好適である。この反応層は、(ガス)拡散層を経て外部から供給される酸素又は水素がイオン化する場所で、通常、電解質膜とガス拡散層の間に配置されている。

次に、上記混合伝導体を反応層(触媒層)として用いる場合の反応層の製造方法の一例を説明する。

#### (例1)

上記製造された混合伝導体をボールミル等で粉碎して粉末化し、この粉末化された混合伝導体に白金触媒を担持する。この担持は、例えば、通常の燃料電池の反応層を構成する白金担持カーボンを作成する場合の工程におけるカーボン担体上に白金触媒を担持させるのと同様の手法により行うことが出来、一例を挙げれば、塩化白金酸溶液を上記混合伝導体の粉体に含漬した後、還元処理することにより行うことが出来る。

次に、ナフィオン溶液に触媒担持した上記混合伝導体を混入して、これらが混合したペーストを作製し、このペーストを電解質膜(この例では、ナフィオン膜)の両面にスクリーン印刷する。このようにして混合伝導体を含む反応層を形成する。さらに、反応層の外側に拡散層を接合することで、燃料電池を構成する単位燃料電池、即ち、単位セルを製造することができる。

(例2)

上記製造された混合伝導体をボールミル等で粉砕して粉末化し、この粉末化された混合伝導体に白金触媒を担持する。

次に、触媒を担持した混合伝導体の粉末をホットプレスすることにより、目的とする電極形状に対応するように成型して反応層を製作する。この反応層と電解質膜とを積層してホットプレスを行うことにより、電解質膜を反応層で挟持するような一体成形品を作る。

さらに、触媒層の外側に拡散層及を接合することで、燃料電池の単位セルを作製することができる。

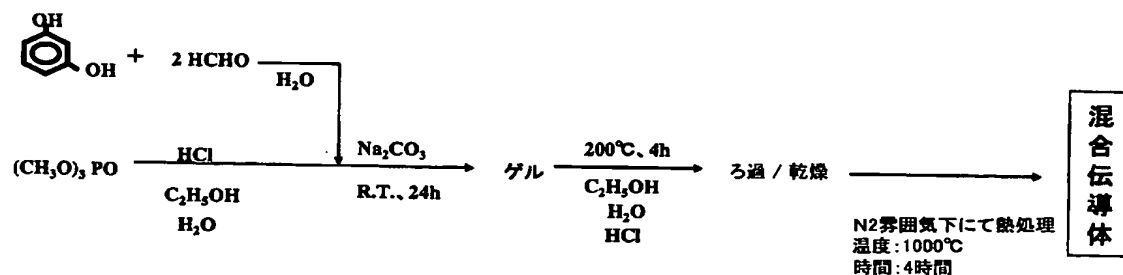
[0023] 以上の各試験において、実施例の混合伝導体は室温乃至60℃という低温でそれぞれプロトン伝導性と電子伝導性の機能を発揮した。水の有無の状況にもよるが無加湿雰囲気中で200℃までは同等の機能を奏するものと考えられる。

従来の無機系の混合伝導体は800℃程度の高温においてその機能を発揮したことと比べると、実施例の混合伝導体が極めて低い温度においても機能することがわかる。

また、図4の構造から明らかなように、電子伝導体相7とプロトン伝導体相9とは共有結合で連結されているため、両者は極めて近接している。そのため、触媒粒子が微小であっても電子伝導体7とプロトン伝導体9は常に同時に触媒粒子に接触することができる。これにより、触媒反応に必要な電子とプロトンを通りやすく触媒へ供給することが可能となり、触媒の利用効率を向上させることができる。

[0024] 次に他の実施例について説明する。

[化2]



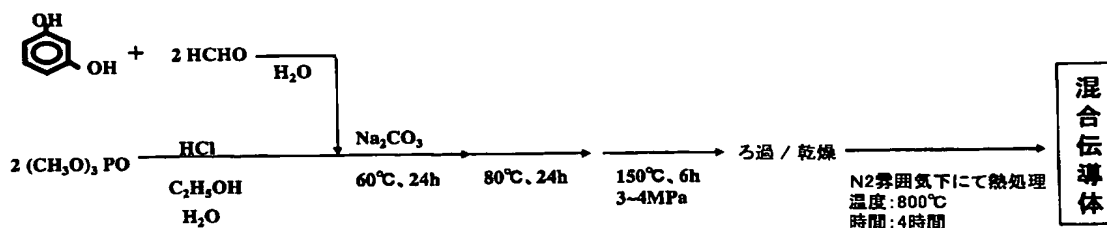
上記化学式2に示すとおり、レソルシノール(5g)を純水(20ml)に溶解し、ホルムアルデヒド(6.7ml)を添加する。リン酸トリメチル(5.2ml)を純水(3.2ml)、エタノール(10.5ml)、塩酸(124  $\mu$ l)混合溶液中で1時間攪拌し加水分解する。リン酸トリメチルの加水分解溶液をレソルシノール、ホルムアルデヒドの水溶液に加えた後、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.47g)を添加し室温で24時間放置してゲル化する。

得られたゲルを粉碎し、リン酸トリメチル(5.2ml)、純水(3.2ml)、エタノール(10.5ml)、塩酸(124  $\mu$ l)混合溶液中でオイルバス温度200°C、4時間還流する。図8は還流装置を示す。得られた試料をろ過、乾燥し、不活性ガス雰囲気下で熱処理(1000°C、4時間)することにより、実施例の混合伝導体を得た。

更に、得られた混合伝導体をボールミルで粉碎し、直径:15mm、厚さ:約3mmのディスク状の試料をSPS焼結装置により作成した。作成した試料をナフィオン膜及び触媒層で挟み込み図5に示すホルダを形成した。このホルダを容器へ入れて、当該容器へ60°C、湿度100%の窒素ガス及び水素ガスを導入し、ホルダへ電圧を印加してその応答電流から実施例4の混合伝導体の電圧電流特性を得た(図6と同様なもの)。当該特性に基づきプロトン伝導度を算出したところ、 $5.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、試料中のリン元素の量(Pmol/Cmol)は4.8%であった。このリン元素の量はEDX分析装置により測定した。

[0025] 次に他の実施例について説明する。

[化3]



上記化学式3に示すとおり、レソルシノール(2g)とホルムアルデヒド(2.7ml)を純水(8ml)に溶かした溶解に、リン酸トリメチル(4.2ml)を純水(2.6ml)、エタノール(5.0ml)、塩酸(99  $\mu$ l)混合溶液中で1時間攪拌し加水分解した溶液を添加する。

更に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.19g)を添加し室温で3時間攪拌後、60℃で24時間、更に80℃で24時間放置する。

その後、試料をオートクレーブ(内容積120cc、図9参照)中で150℃、6時間加熱する。溶媒等の自己発生圧でオートクレーブ内は3〜4MPa程度まで加圧されることとなる。

得られた資料をろ過、乾燥し、不活性ガス雰囲気下で熱処理(800℃、4時間)することにより、この実施例の混合伝導体を得た。

更に、得られた混合伝導体をボールミルで粉砕し、直径:15mm、厚さ:約3mmのディスク状の試料をSPS(Spark Plasma Sintering)焼結装置を用いて加圧形成して作成した。作成した試料をナフィオン膜及び触媒層で挟み込み図5に示すホルダを形成した。このホルダを容器へ入れて、当該容器へ60℃、湿度100%の窒素ガス及び水素ガスを導入し、ホルダへ電圧を印加してその応答電流から実施例5の混合伝導体の電圧電流特性を得た(図6に示すようなもの)。当該特性に基づきプロトン伝導度を算出したところ、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。また、試料中のリン元素の量(Pmol/Cmol)は5.8%であった。このリン元素の測定方法は実施例4の場合と同様である。

[0026] 上記各実施例の混合伝導体におけるリン元素含有量とプロトン伝導度の関係を下記表1及び図10に示す。

[表1]

|                | 実施例2                 | 実施例3                 | 実施例4                 | 実施例5                 |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 前駆体の前処理        | -                    | -                    | 200℃還流               | オートクレーブ(150℃)        |
| 焼成温度(℃)        | 800                  | 1000                 | 1000                 | 800                  |
| リン量(Pmol/Cmol) | 4.2%                 | 3.8%                 | 4.8%                 | 5.8%                 |
| プロトン伝導度(S/cm)  | $1.3 \times 10^{-3}$ | $7.3 \times 10^{-4}$ | $5.6 \times 10^{-3}$ | $1.5 \times 10^{-2}$ |

これらの比較結果より、前駆体を加熱若しくは加圧加熱することにより、加熱処理後の混合伝導体におけるリン量が増加し、もってそのプロトン伝導度が向上することがわかる。

## [0027] (実施例6)

30ccの純水と5ccのエタノールの混合溶液にフェノール2gを溶解しホルムアルデヒド溶液3.15ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を4.89cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.089g添加し室温で終夜攪拌する。密封下、70℃で24時間放置後、溶媒を除去する。得られた試料を窒素ガス雰囲気下で500℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

## (実施例7)

8ccの純水にピロガロール2gを溶解しホルムアルデヒド溶液2.36ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を3.65cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.0167g添加し室温で3時間攪拌する。密封下、50℃で24時間静置後、更に80℃で72時間静置する。得られたゲルを窒素ガス雰囲気下で800℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

## (実施例8)

体積比1/1のエタノール/水混合溶液12ccにジヒドロキシビフェニルを3g溶解しホルムアルデヒド溶液4.84ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を7.49cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.0683g添加し室温で3時間攪拌する。密封下、50℃で24時間静置後、更に80℃で72時間静置する。溶媒を蒸発させ、得られた試料を窒素ガス雰囲気下で500℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

## (実施例9)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。攪拌しながらリン酸水溶液0.736ccを徐々に添加する。密封下、70℃で24時間放置後、溶媒を除去する。得られた試料を窒素ガス雰囲気下で1000℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

## (実施例10)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。更に炭酸ナトリウム0.028gを添加する。密封下、50℃で24時間80℃で72時間放置後、ゲルを粉砕する。粉砕したゲルを0.1N塩酸水溶液、純水、エタノールの順で洗浄した。

50ccのエタノールに1.5gのタングストリン酸を溶かした溶液に洗浄したゲルを浸漬させる。50℃で48時間浸漬させたゲルを窒素ガス雰囲気下で700℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

(実施例11)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。フェニルホスホン酸2.18gを体積比1/1のエタノール/純水に溶かした溶液を添加し、更に炭酸ナトリウムを0.114g添加する。室温で12時間攪拌後、密封下にて60℃24時間、80℃48時間の順で放置する。得られた試料ゲルを窒素ガス雰囲気下で800℃、4時間熱処理を施し、実施例の混合伝導体を得た。

[0028] かかる実施例6～11の試料をボールミルで粉砕し、直径15mm、厚さ約3mmの試料を加圧成型により作製した。電子比抵抗は作製した試料を金の集電板で挟み込み直流電流を印加し、そのときの電圧から求めた。イオン伝導度は、作製した試料をナフィオン膜及び触媒層で挟み込み、図5に示すホルダを形成した。このホルダを容器へ入れて、当該容器へ60℃、湿度100%の窒素ガス若しくは水素ガスを導入し、ホルダへ電圧を印加してその応答電流から求めた。

結果を表2に示す。

[表2]

表 2

|        | 電子比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | プロトン伝導度(S/cm)        |
|--------|-----------------------------------|----------------------|
| 実施例 6  | 10                                | $7.1 \times 10^{-4}$ |
| 実施例 7  | 0.18                              | $1.1 \times 10^{-2}$ |
| 実施例 8  | 50                                | $5.3 \times 10^{-4}$ |
| 実施例 9  | 0.07                              | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| 実施例 10 | 0.14                              | $1.5 \times 10^{-4}$ |
| 実施例 11 | 0.14                              | $2.7 \times 10^{-3}$ |

[0029] 水に対する安定性は実施例1～3と同様に、試料0.1gを室温の純水に浸漬し、浸漬時間と試料中のリン濃度(実施例10はタングステン濃度)を測定することにより確認し



た。試料中のリン濃度（実施例10はタングステン濃度）は、浸漬後50時間以降はほぼ安定しており、200時間以上浸漬しても、初期のリン濃度（実施例10ではタングステン濃度）を基準として実施例6では45%、実施例7で81%、実施例8で86%、実施例9で90%、実施例10で95%、実施例11で75%、残存することが確認できた。

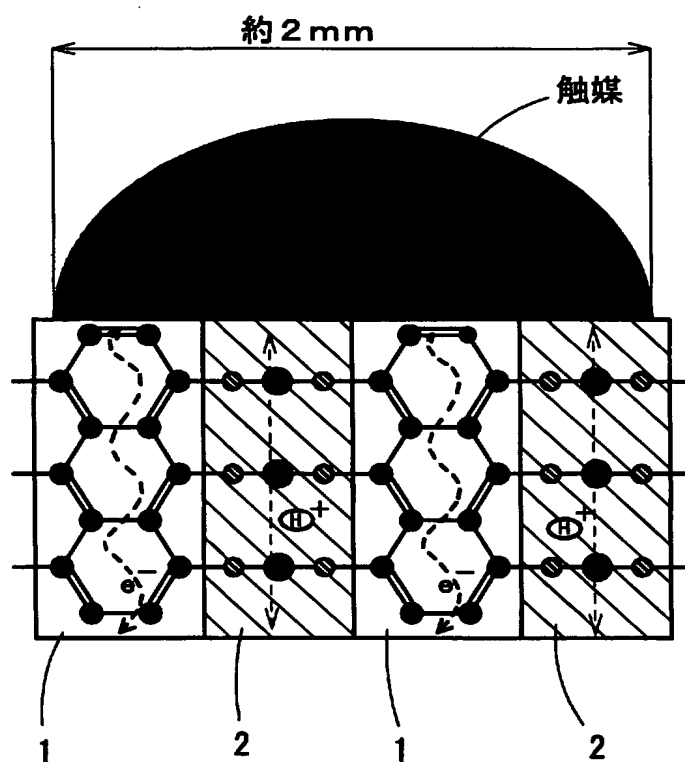
[0030] この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

## 請求の範囲

- [1] 無機材料の電子伝導体と無機材料のプロトン伝導体から構成された化合物であることを特徴とする混合伝導体。
- [2] 前記電子伝導体は、脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはそれらの誘導体の内、少なくとも1種を炭素化したものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の混合伝導体。
- [3] 前記脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはそれらの誘導体は、ポリアセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルの少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の混合伝導体。
- [4] 前記電子伝導体は、炭素材料であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の混合伝導体。
- [5] 前記プロトン伝導体は、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸の内、少なくとも1種を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の混合伝導体。
- [6] 前記電子伝導体は、二重結合を含む炭素の連続的な結合をもつことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の混合伝導体。
- [7] 前記混合伝導体には貴金属触媒が担持されていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の混合伝導体。
- [8] 有機材料を炭素化した無機材料からなる電子伝導体に無機材料からなるプロトン伝導体を固定化したことを特徴とする混合伝導体。
- [9] 前記固定化は、共有結合により行われることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の混合伝導体。
- [10] 前記固定化は、インターカレーションにより行われることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の混合伝導体。
- [11] 前記固定化は、包接により行われることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の混合伝導体。

- [12] 脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはそれらの誘導体の内、少なくとも1種とプロトン伝導材料を混合して重合させた高分子前駆体を得る第一工程と、  
該第一工程により得た高分子前駆体を焼成する第二工程と、を有することを特徴とする混合伝導体の製造方法。
- [13] 脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはそれらの誘導体の内、少なくとも1種が重合体された後にプロトン伝導材料を混合して高分子前駆体を得る第一工程と、  
該第一工程により得た前駆体を焼成する第二工程と、を有することを特徴とする混合伝導体の製造方法。
- [14] 有機化合物とプロトンが移動可能な基を有する化合物とを結合若しくは混合した高分子前駆体とし、該高分子前駆体を炭素化することにより電子伝導性を持たせたことを特徴とする混合伝導体の製造方法。
- [15] 脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素若しくはそれらの誘導体の内、少なくとも1種はポリアセチレン、レゾルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルであることを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載の混合伝導体の製造方法。
- [16] 前記プロトン伝導体は、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸の内、少なくとも1種を含有することを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載の混合伝導体の製造方法。
- [17] 前記第二工程で焼成されて得た焼成物に貴金属触媒を担持させる第三工程を備えたことを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載の混合伝導体の製造方法。
- [18] 前記第一工程において、前記高分子前駆体を加温若しくは加圧加温する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第12項または第13項に記載の混合伝導体の製造方法。

[図1]

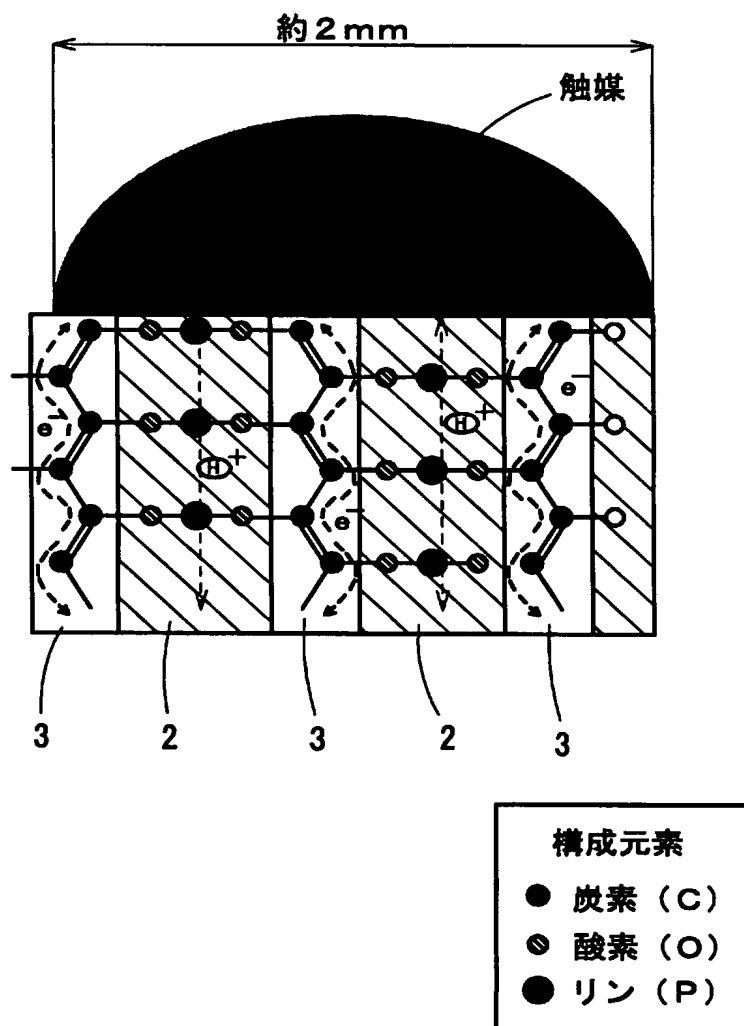


構成元素

- 炭素 (C)
- 酸素 (O)
- リン (P)

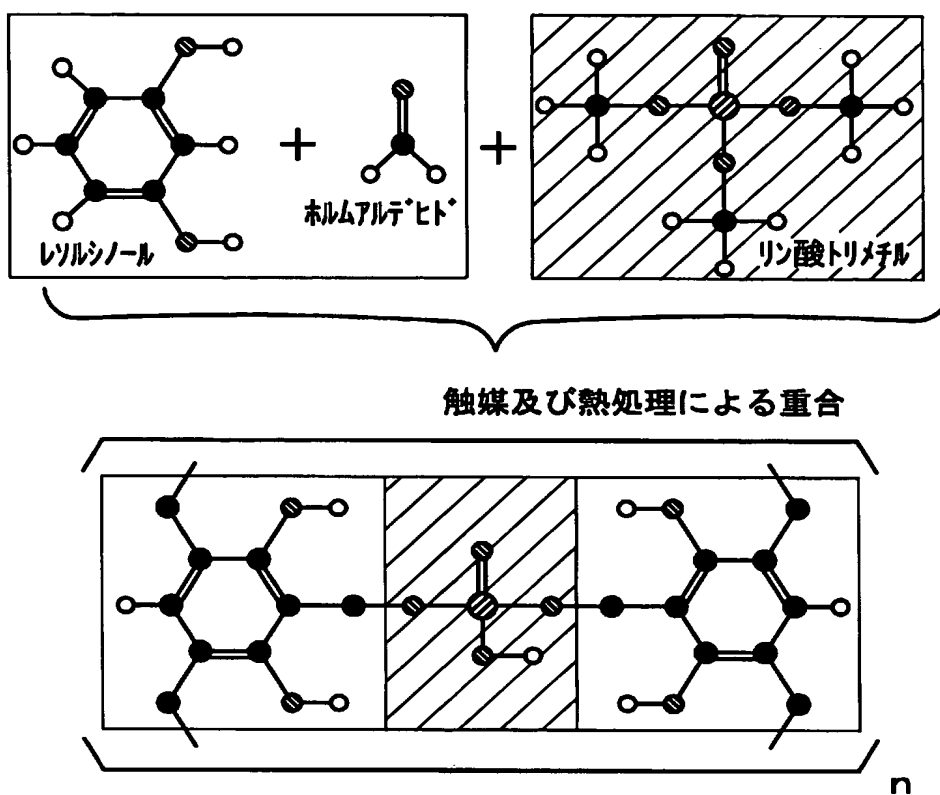
BEST AVAILABLE COPY

[図2]



BEST AVAILABLE COPY

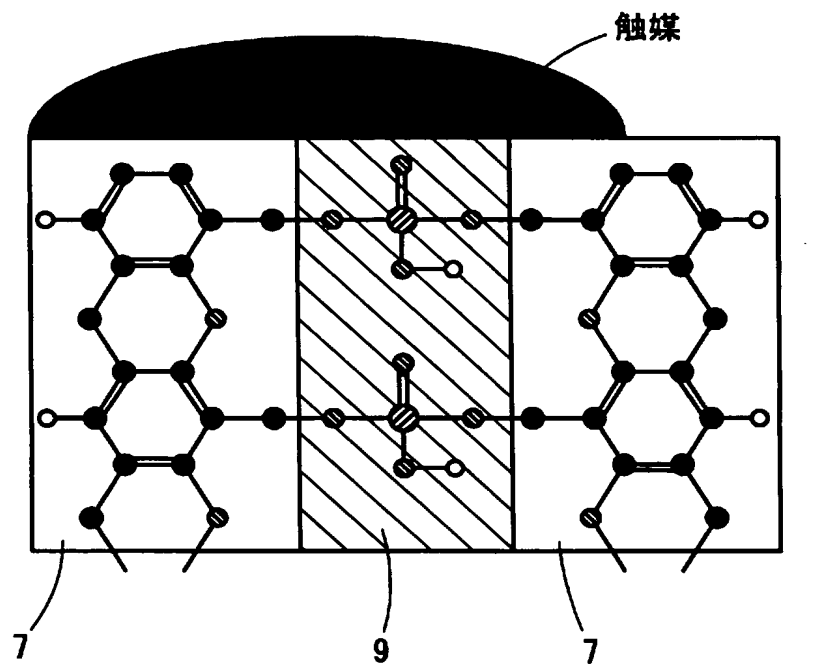
[図3]



## 構成元素

- 水素 (H)
- 炭素 (C)
- ⊙ 酸素 (O)
- ⊗ リン (P)

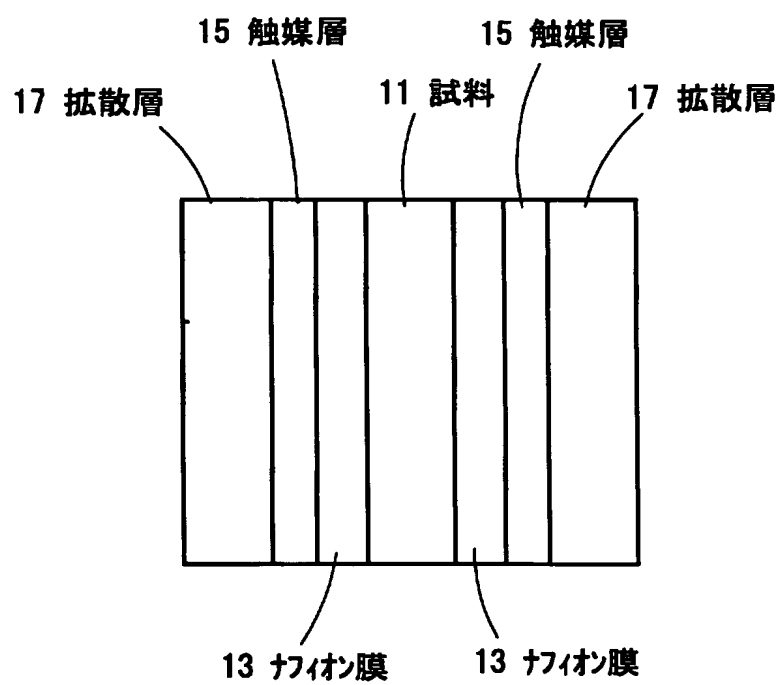
[図4]



## 構成元素

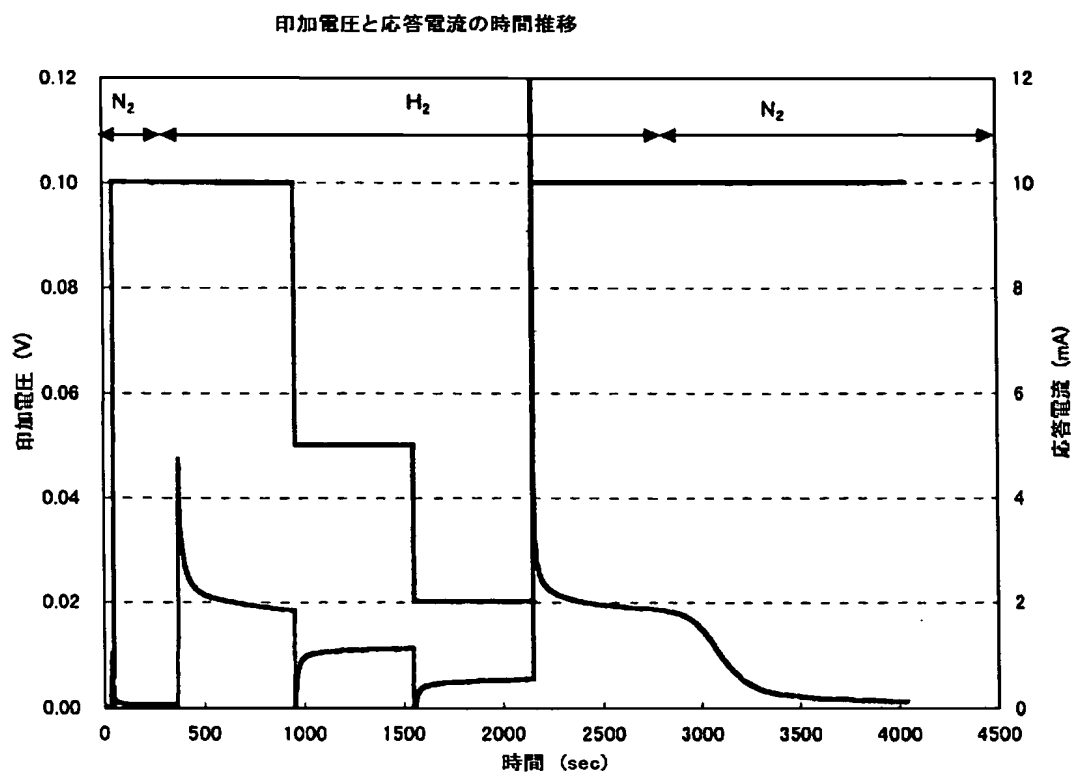
- 炭素 (C)
- 酸素 (O)
- リン (P)

[図5]

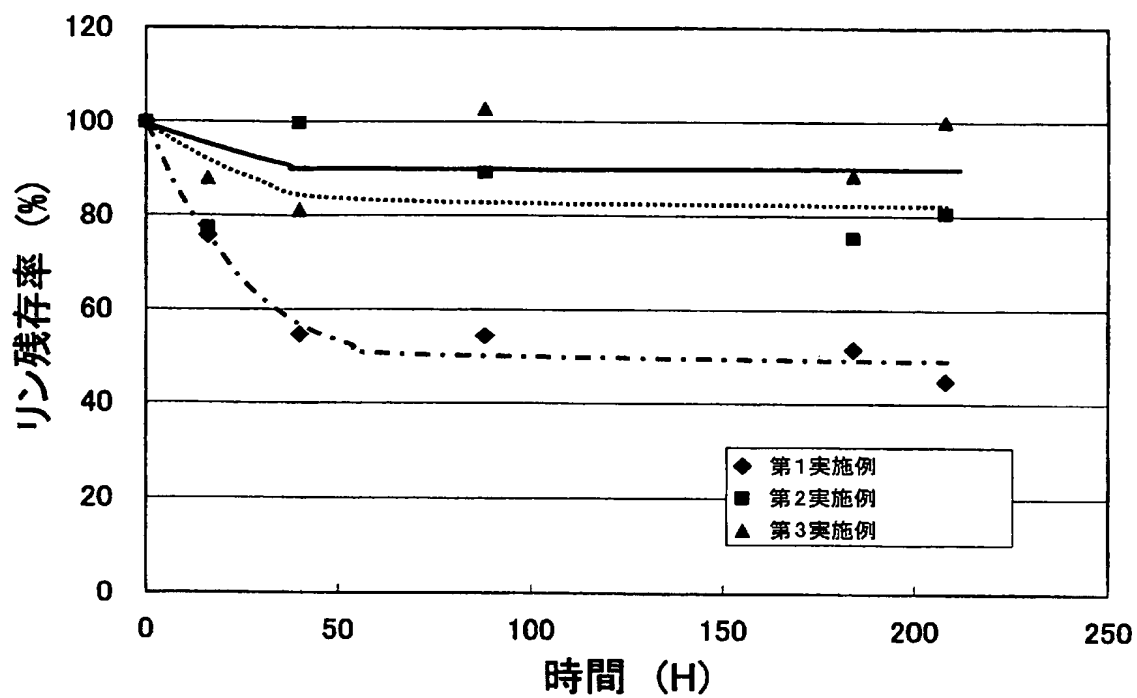




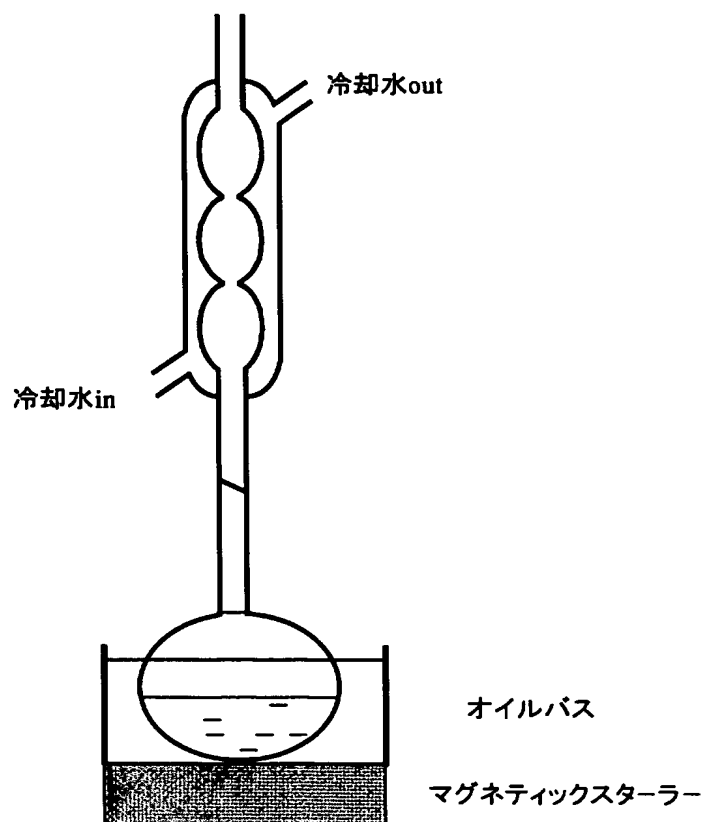
[図6]



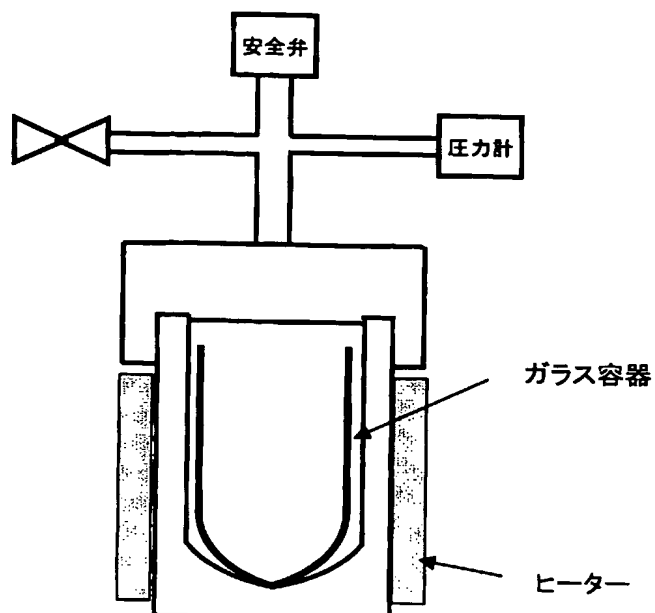
[図7]



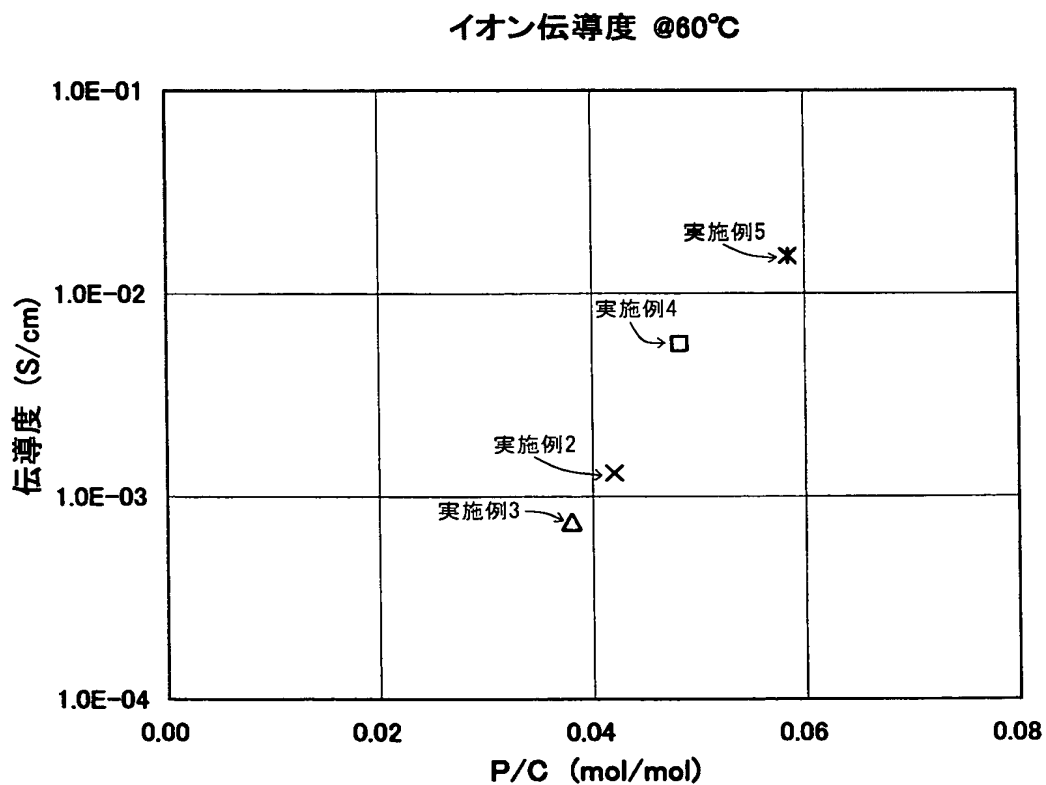
[図8]



[図9]



[図10]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006535

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, C01B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, C01B31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2003-100316 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>04 April, 2003 (04.04.03),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-18                  |
| A         | WO 2002/027844 A1 (Sony Corp.),<br>04 April 2002 (04.04.02),<br>Claims<br>& US 2002/0110725 A1<br>Claims | 1-18                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 July, 2004 (12.07.04)

Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, C01B31/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, C01B31/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 2003-100316 A (積水化学工業株式会社) 2003. 04. 04 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)                    | 1-18             |
| A               | WO 2002/027844 A1 (ソニー株式会社) 2002. 04. 04 【特許請求の範囲】<br>& US 2002/0110725 A1 Claims | 1-18             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477